

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 05016533  
PUBLICATION DATE : 26-01-93

APPLICATION DATE : 08-07-91  
APPLICATION NUMBER : 03193420

APPLICANT : RICOH CO LTD:

INVENTOR : TANIGUCHI KEIJI; HARADA NARIYUKI:

INT.CL. : B41M 5/30

TITLE : THERMAL TRANSFER RECORDING MEDIUM

ABSTRACT : PURPOSE: To provide a thermal transfer recording medium having excellent shelf life and can produce an image excellent in abrasion resistance, heat resistance and medicine resistance.

CONSTITUTION: In the thermal transfer recording medium wherein a thermally fusible layer(ink layer) is provided on a support, the thermally fusible layer is composed at least of a coloring agent, a compound(e.g. glycidyl(meta)acrylate) having two or more epoxy groups in one molecule, and a latent curing agent(e.g. diethylenetriamine) for epoxy resin.

COPYRIGHT: (C) JPO

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-16533

(43)公開日 平成5年(1993)1月26日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/30		8305-2H	B 4 1 M 5/ 26	J

審査請求 未請求 請求項の数4(全 6 頁)

(21)出願番号	特願平3-193420	(71)出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22)出願日	平成3年(1991)7月8日	(72)発明者	谷口 圭司 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(72)発明者	原田 成之 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(74)代理人	弁理士 池浦 敏明 (外1名)

(54)【発明の名称】 熱転写記録媒体

(57)【要約】

【目的】 記録前は保存性にすぐれ、記録後は耐摩耗性、耐熱性、耐薬品性の改良されたすぐれた画像が得られる熱転写記録媒体を提供するものである。

【構成】 本発明は支持体上に熱溶融性層(インク層)を設けた熱転写記録媒体において、該熱溶融性層を少なくとも①着色剤、②1分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物(例えばグリシニル(メタ)アクリレートなど)、及び③エポキシ樹脂の潜在性硬化剤(例えばジエチレントリアミンなど)で構成する。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に熱溶解性層を設けた熱転写記録媒体において、該熱溶解性層が1分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物及びエポキシ樹脂の潜在性硬化剤を含有してなることを特徴とする熱転写記録媒体。

【請求項2】 前記の熱溶解性層は支持体側から順に第1の熱溶解性層及び第2の熱溶解性層の複層からなり、かつ、該第1の層及び第2の層のうちの1つの層に1分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物、他の1つの層にエポキシ樹脂の潜在性硬化剤が別々に含有されている請求項1記載の熱転写記録媒体。

【請求項3】 前記1分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物が、グリシジルメタクリレート及び／又はグリシジリアクリレートのモル比率が50%以上の共重合体である請求項1又は2記載の熱転写記録媒体。

【請求項4】 前記エポキシ樹脂の潜在性硬化剤がアミン系化合物である請求項1又は2記載の熱転写記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は耐摩耗性、耐熱性、耐薬品性の改良された画像を得ることができる熱転写記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】熱転写記録媒体にあって、熱転写画像の耐摩耗性、耐熱性、耐薬品性を確保すると共に、実用的な熱転写感度を有する為に、熱転写記録前は未架橋材料であるが、熱転写後架橋反応が進行する様に、反応性高分子とその硬化剤とを組み合わせてインク層（熱溶解層）を形成する技術は既に知られている。ただしこの場合、反応性高分子とその硬化剤とを同一インク層に含有させると、記録前にも架橋反応が起り、熱転写記録材料の保存性を悪化させインク層の転写性を阻害するという問題点がある。

【0003】このため、(1)特開昭63-254093号公報及び特開昭60-184882号公報には、インク層をエポキシ樹脂含有層と硬化剤含有層との2層構成とし、記録前の両層の接触を避け、前記問題点を解決しようとした熱転写記録媒体が記載されている。だが、インク層におけるこれら2層の界面では架橋反応が避けられず、インクの転写性が悪くなる。また、(2)特開昭60-212389号公報には、マイクロカプセル化したアミン硬化剤とエポキシ樹脂との組合せを例示しているが、硬化剤のマイクロカプセル化は工程が複雑でコスト高になるうえ、マイクロカプセルは加圧によっても破壊される為、熱転写記録媒体としての取り扱いには注意を要し、保存安定性に欠ける等の問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は上記欠点、すなわち、記録前の架橋反応が起らず、しかも熱転

2

写時にのみ架橋反応が進行し、もって、耐摩耗性や耐薬品性の優れた転写画像が得られる熱転写記録媒体を提供するものである。なお、この様な熱転写記録媒体は、食品表示用や衣料表示用のバーコードラベルや物流業界、FA業界等で物品に貼りつけられるバーコードラベル、表示ラベル等として大いに利用されており、そして、これらのラベルには、耐摩耗性、耐熱性、耐薬品性（オイル、ワックス、油、アルコール、水、ガソリン等への耐性）が要求されているのが普通である。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は支持体上に熱溶解性層（インク層）を設けた熱転写記録媒体において、該熱溶解性層が1分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物及びエポキシ樹脂の潜在性硬化剤を含有してなることを特徴としている。ここにいう“潜在性硬化剤”とは、加熱以前はエポキシ基との反応性を有しないが、加熱により分解等の化学変化をおこし、エポキシ基との反応性を有する分子構造に変化する硬化剤を意味している。

【0006】本発明に係る熱転写記録媒体におけるインク層は、実際には、①1分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物、②エポキシ樹脂の潜在性硬化剤、③着色剤、及び④必要に応じて本発明の効果を減少させない範囲での他の熱可融性物質を基本として構成される。

【0007】このインク層は、支持体側から第1、第2のインク層の積層とし、そのうちの一方の層に1分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物を含有させ、他の層にエポキシ樹脂の潜在性硬化剤を含有させるようにするのが好ましい。着色剤は前記第1、第2のいずれかのインク層に入れられても両層に入れられていてもかまわない。こうすることにより、熱転写記録媒体は記録前の保存安定性にすぐれるとともに、記録時の熱及び溶融混合効果により或いはその後の加熱等によりエポキシ基含有化合物（1分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物）の架橋が進行し、得られる三次元構造のために、転写画像の耐久性が高温に対しても、摩耗に対しても、更には薬品に対しても著しく改善されるようになる。

【0008】かかる作用は、熱転写時にサーマルヘッドから印加された熱エネルギーにより潜在性硬化剤が分解等により硬化能を発現し、溶融混合したエポキシ基含有化合物を三次元架橋させるものである。

【0009】本発明においてインク層を支持する支持体としては、従来より公知のフィルムや紙をそのまま使用することができ、例えばポリエステル、ポリカーボネート、トリアセチルセルロース、ナイロン、ポリイミド等の比較的耐熱性の良いプラスチックフィルム、セロハンあるいは硫酸紙などが好適に使用できる。支持体の厚さは、熱転写に際しての熱源として熱ヘッドを考慮する場合には2～15μmであることが望ましいが、例えばレーザー光等の熱転写性インク層を選択的に加熱できる熱

源を使用する場合には特に制限されない。熱ヘッドを使用する場合に熱ヘッドと接触する支持体の表面にシリコン樹脂、フッ素樹脂、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ニトロセルロース等からなる耐熱性保護層を設ける事により支持体の耐熱性を向上することができ、あるいは従来用いる事のできなかった基材を用いる事もできる。

【0010】本発明で用いられる着色剤としては、要求される色調などに応じ、カーボンブラック、有機顔料、無機顔料又は染料から適当なものを選択して用いることができる。

【0011】1分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物としては、以下のエポキシ基を有するモノマーの重合体及び共重合体、あるいはこれらエポキシ基を有するモノマーの少なくとも1種とエポキシ基を有さないモノマーとの共重合体が挙げられる。エポキシ基を有するモノマーの具体例としては、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アクリルグリニジルエーテル、4-ビニルシクロヘキサノモノエポキシド等が挙げられる。エポキシ基を有さないモノマーの具体例としては、スチレン、ビニルトルエン、ビニルベンジルクロリド、エチレン、 $\alpha$ -ブチルスチレン、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルメタクリレート、エチルアクリレート、ヘキシルメタクリレート、ヘキシルアクリレート、ステアクリルメタクリレート、ステアクリルアクリレート、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ジビニルベンゼン、N,N-メチレンビス(アクリルアミド)、エチレンジアクリレート、エチレンジメタクリレート、塩化ビニル、塩化ビニリデン等が挙げられる。

【0012】これら1分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物でより好ましいものは、グリシジルメタクリレート及び/又はグリシジルアクリレートのモル比率が50%以上好ましくは60%以上の共重合体である。グリシジルメタクリレートあるいはグリシジルアクリレートのホモポリマーやホモオリゴマーもこの範囲に含まれる。

【0013】これら化合物の分子量は架橋後の耐摩耗性、耐熱性、耐薬品性と熱転写性との両立から好ましくは500~50,000特に1,000~10,000が好ましい。

【0014】潜在性硬化剤としては、ジエチレントリアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、メタキシレンジアミン、メタアミノベンジルアミン、ベンジジン、4-クロロ-0-フェニレンジアミン、ビス(3,4-ジアミノフェニル)スルホン、2,6-ジアミノピリジン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノ-ジシク

ロヘキシルメタン、N-アミノ-エチルピペラジン、3,9-ビス(3-アミノプロピル)-2,4,8,10-テトラオキソスピロ〔5,5〕ウンデカン、1,12-ジアミノドデカン、1,10-ジアミノデカン、1,4-ジアミノブタン、3,3'-ジアミノジプロピルアミン、N,N-ビス(3-アミノプロピル)メチルアミン、ビス(3-アミノプロピル)エーテル、1,4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン、1,4-ビス(3-アミノプロピル)ブタン、1,2-ビス(3-アミノプロピル)エタン、ジエチレングリコールビス(3-アミノプロピル)エーテル等のアミン類やジシアニド等のアミド類と3-フッ化ホウ素、ボラン、ボロキシ、ジアセトンアクリルアミド等との付加物などがあげられる。この他、「架橋剤ハンドブック」第2刷、大成社発行、P.367-368、及び「新エポキシ樹脂」第3刷、昭晃堂発行、P.475の表10・5に記載されている様な各種の潜在性硬化剤が使用できる。これら潜在性硬化剤のうち、特に好ましいものはアミン系化合物である。

【0015】また、本発明の効果を減少させない範囲で必要に応じて添加しても良い熱可融性物質としては、カルナウバワックス、パラフィンワックス、サザールワックス、マイクロクリスタリンワックス、カスターワックス等のワックス類；ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸鉛、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛、メチルヒドロキステアレート、グリセロールモノヒドロキステアレート等の高級脂肪酸あるいはその金属塩、エステル等の誘導体；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリ四ふっ化エチレン、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のオレフィンの単独または共重合体あるいはこれらの誘導体等からなる熱可塑性樹脂などがあげられる。これら熱可融性物質は、上記成分の一種または二種以上の混合により、その融点または軟化点が、通常60~120℃の範囲とされる。これら熱可融性物質の添加量は、本発明の目的とする熱転写後の記録画像の耐摩耗性、耐熱性、耐薬品性の効果を減少させない量であれば良く、通常1分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物100重量部に対し0~50部の範囲が好ましい。50部を越えると三次元架橋に関与しない化合物の増加により本発明の効果が得られなくなる。

【0016】本発明の熱転写記録材料は、1分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物および熱可融性物質及び着色剤を予めアトライター、ボールミル等を用いて分散混合後、エポキシ樹脂の潜在性硬化剤を混合するか、これら組成物を同時に分散混合するなど、適宜の方法で混合して得られたインクを、支持体上に塗布して乾燥して厚さ0.5~30 $\mu$ m、好ましくは1~20 $\mu$ mの熱転写性インク層を形成することにより得られる。また、

5

特に記録前の高温保存性を改良したい場合は、熱可融性物質及び潜在性硬化剤を混合分散し、一方、1分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物熱可融性物質及び着色剤を混合分散し、これらを別の層として積層塗布しても良い。

【0017】このようにして得られた本発明の熱転写記録媒体を用いる感熱転写記録方法は、常法と特に異なるものではなく、この熱転写記録媒体の熱転写性インク層と接触する様に普通紙等からなる記録媒体を重ね合せ、好ましくは熱転写記録媒体の支持体側から熱ヘッドある\*10

## 〔A〕液処方

着色剤：カーボンブラック	30重量部
1分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物	
グリシジルメタクリレートのホモポリマー	120重量部
(数平均分子量：2000)	
酢酸エチル	350重量部

## 〔B〕液処方

潜在性硬化剤：	
ACRハードナーH3615S（エー・シー・アール社製）	10重量部
カルナバワックス	100重量部
酢酸エチル	440重量部

これら〔A〕液2重量部及び〔B〕液1重量部を混合しインク液とした。支持体として耐熱バック層を施した約4.5 $\mu$ m厚のポリエステルフィルムを用い、この支持体上にインク層として約3.0 $\mu$ m厚となる様に上記インク液を塗布乾燥して本発明の熱転写記録媒体を得た。

## 【0020】実施例2

支持体として耐熱性バック層を設けた約4.5 $\mu$ m厚のポリエステルフィルムに実施例1の〔B〕液を乾燥後の※

## 〔C〕液

潜在性硬化剤：	
エピキュア EK-171（油化シェルエポキシ社製）	10重量部
カルナバワックス	100重量部
酢酸エチル	440重量部

## 【0022】実施例4

実施例1の〔A〕液にかえて下記〔D〕液を使用した以★

## 〔D〕液処方

着色剤：カーボンブラック	30重量部
1分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物	
グリシジルメタクリレートとステアシルメタクリレートの	
モル比70：30の共重合体	120重量部
(数平均分子量：7000)	
酢酸エチル	350重量部

## 【0023】実施例5

実施例2の〔A〕液にかえて実施例4の〔D〕液を使用した以外はすべて実施例2と同様にして本発明の熱転写記録媒体を得た。

## 〔E〕液処方

着色剤：カーボンブラック	30重量部
1分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物：	

6

\*いはレーザー光等により所望の記録パターンに応じてパターン状に熱を供給したのち、熱転写記録媒体と記録媒体を分離すれば良い。

## 【0018】

【実施例】以下、実施例により、本発明を更に具体的に説明する。

## 【0019】実施例1

下記組成よりなる混合物を各々別々にボールミルに1日分散して〔A〕液、〔B〕液を調製した。

※厚さが約1 $\mu$ mとなる様に塗布乾燥し、その上に実施例1の〔A〕液を乾燥後の厚さが約2 $\mu$ mとなる様に塗布乾燥して本発明の熱転写記録媒体を得た。

## 【0021】実施例3

実施例1の〔B〕液にかえて下記〔C〕液を使用した以外はすべて実施例1と同様にして、本発明の熱転写記録媒体を得た。

★外はすべて実施例1と同様にして本発明の熱転写記録媒体を得た。

## ☆【0024】実施例6

実施例1の〔A〕液にかえて下記〔E〕液を使用した以外はすべて実施例1と同様にして本発明の熱転写記録媒体を得た。

7  
エビコート1002 (油化シェルエボキシ社製)  
酢酸エチル

8  
120重量部  
350重量部

## 【0025】比較例1

実施例1の〔B〕液にかえて下記〔F〕液を使用した以\*

\*外はすべて実施例1と同様にして比較の熱転写記録媒体を得た。

## 〔F〕液処方

硬化剤：ヘキサメチレンジアミン  
カルナバワックス  
酢酸エチル

10重量部  
100重量部  
440重量部

## 【0026】比較例2

実施例2の〔B〕液にかえて比較例1の〔F〕液を使用 10  
した以外はすべて実施例2と同様にして比較の熱転写記  
録媒体を得た。

## ※【0027】比較例3

※ 実施例6の〔B〕液のかわりに下記〔G〕液を使用した  
※ 以外はすべて実施例-6と同様にして比較の熱転写記録  
媒体を得た。

## 〔G〕液処方

カルナバワックス  
酢酸エチル

110重量部  
440重量部

【0028】これら9種の熱転写記録媒体の評価を行な  
った。結果を表1のとおりであった。印字テストは、裏  
面にのり付処理され、ラベル状となったポリエステルフ  
ィルム、ミラーコート紙を用いた。印字条件は下記の通  
りである。

## &lt;印字条件&gt;

サーマルヘッド部：部分グレース薄膜ヘッドタイプ

プラテン圧：150g/cm

熱転写記録媒体の引き剥し角度：被転写紙に対して30  
度

引き剥しトルク値：200g

印加エネルギー：10~35mg/mm<sup>2</sup>

印字速度：10cm/sec

比較評価した諸性能は以下の通りである。

熱感度(1)：熱転写記録媒体作成後、直ちに印字し、 30  
ミラーコートにおいて細線かすれの発生のない印加エネ  
ルギー。

熱感度(2)：熱転写記録媒体作成後、室温にて3カ月  
間保存後、印字し、ミラーコートにおいて細線かすれの★

## ★発生のない印加エネルギー。

耐熱摩耗性：ミラーコートへの転写画像を用いた〔熱感  
度(1)のもの〕。100℃に設定された槽中で印字面  
に段ボール紙をあて100g/cm<sup>2</sup>の荷重をかけ、3  
20 0cm/secのスピードで往復ラブテストを行ない、  
画像が半読できなくなった回数を記録した。

耐硬度(2H)摩耗性：ミラーコートへの転写画像を用  
いた〔熱感度(1)のもの〕。約1t/cm<sup>2</sup>の硬度2  
Hの対物でラブテストを行ない、被転写紙面が露出した  
回数を記録した。

耐薬品性：エタノール、ブレーキオイル、灯油、カーワ  
ックス、トルエン、キシレン、パークレンの各種溶剤  
0.5mlを綿棒に含ませ、30g/mm<sup>2</sup>の荷重下で  
ラブテスト1を行ない、被転写紙面を露出させるのに要  
した回数を記録した。ここではポリエステルフィルムへ  
の転写画像を用いた〔熱感度(1)のもの〕。

## 【0029】

## 【表1】

		実 施 例						比 較 例		
		1	2	3	4	5	6	1	2	3
熱感度(1)(mj/mm <sup>2</sup> )		20	18	21	18	16	21	20	18	18
熱感度(2)(mj/mm <sup>2</sup> )		22	19	22	19	16	22	*	*	18
耐熱摩耗性		>100	>100	>100	>100	>100	18	>100	>100	10
耐硬度(2H)摩耗性		>100	>100	>100	>100	>100	8	>100	>100	5
耐 薬 品 性	エタノール	81	76	85	74	72	39	79	72	31
	ブレーキオイル	>100	>100	>100	>100	>100	30	>100	>100	23
	灯 油	>100	>100	>100	>100	>100	41	>100	>100	30
	カーワックス	>100	>100	>100	>100	>100	29	>100	>100	22
	トルエン	74	68	77	63	61	5	68	63	3
	キシレン	>100	>100	>100	>100	>100	10	>100	>100	6
	パークレン	72	63	73	54	50	3	69	61	2

\* : 熱転写せず。

【0030】

【発明の効果】本発明の熱転写記録媒体は、硬化剤として潜在性硬化剤を使用している為、記録前の保存性に優\*

\*れると共に、記録媒体上に耐摩耗性、耐熱性、耐薬品性の優れた転写記録像を与える事ができる。